

# 고전단점도 측정에 의한 도공액의 패킹 특성 연구<sup>1</sup>

이학래<sup>2</sup>, 성용주<sup>2</sup>

## Studies on the Packing Characteristics of Coating Colors Based on the Rheological Properties at High Shear Rates<sup>1</sup>

Hak Lae Lee<sup>2</sup>, and Yong Joo Sung<sup>2</sup>

### ABSTRACT

High shear viscosity at several solids levels was measured for a number of pigment slurries and coating colors containing either anionic or amphoteric latex and analyzed according to Mooney and Eiler equations. Maximum packing fraction and intrinsic viscosity were obtained and compared.

Eiler equation provides more credible information than Mooney equation on particle packing and intrinsic viscosity. The packing fraction obtained from Eiler equation was slightly greater than that obtained from static FCC measurement indicating the influence of pigment movement under the dynamic condition.

Amphoteric latex caused 4-5% increase of maximum packing fraction of a coating color when its pH is lowered from 7 to 6, while anionic latex did not show any significant change in packing characteristics.

### 1. 서론

근래에 들어 도공지의 품질 특성과 밀접한 관계를 가지고 있는 도공층의 구조에 관한 연구가 많이 수행되어 이제는 목표 도공 품질을 얻기 위한

도공 구조의 예측 및 그 실현을 위한 합리적인 접근이 가능하게 되었다. 하지만 지금까지의 도공층 구조에 관한 연구는 주로 플라스틱 필름 상에 도공층을 구성하고 이의 공극률 혹은 패킹 특성과 제반 광학적 특성을 측정, 분석하는 기법에 주로

<sup>1</sup>. 본 연구는 "서울대학교 발전기금 일반 학술연구비(S.N.U Research Fund)" 지원에 의해 이루어진 것임.

<sup>2</sup>. 서울대학교 농업생명과학대학 임산공학과(Dept. Forest Products, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Suwon 441-744, Korea)

의존하여 왔기 때문에 이로부터 도공액의 작업성과 관련된 지식을 얻기에는 불충분한 단점이 있었던 것도 사실이다.<sup>1-6)</sup>

도공지 생산에 있어서는 최종적인 제품 특성과 직결된 도공층의 구조를 평가하는 것도 중요하지만 생산과정에서의 조업성에 관한 분석도 필수적으로 요청되는데, 이는 아무리 우수한 품질 특성을 나타내는 도공액이라 할지라도 작업성이 불량할 경우에는 과도한 지질 발생에 의한 공정 생산성의 저하가 야기되며, 이를 해결하기 위해서 고행분 함량을 낮출 경우 도공지의 평활성 및 광택도 저하, 건조 에너지 소비 증가 및 도공 속도 저하와 같은 여러 가지 문제가 유발될 것이 자명하기 때문이다.

어떤 도공액이 우수한 조업성을 지니고 있는가의 여부를 판별하기 위해서는 유변 특성을 측정하는 것이 가장 적절한 방법이라 할 수 있는데, 만약 이러한 기법을 도공 원료의 패킹 특성과 연관시켜 해석할 수 있다면 도공공정에서 발생하는 문제 뿐 아니라 도공지의 품질을 예측할 수 있는 가능성을 제시할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 도공액의 유변 특성을 통하여 구성 원료의 패킹 특징을 평가하고자 다양한 안료 슬러리와 음이온성 및 양쪽성 라텍스를 함유한 도공액의 고전단 점도를 측정하고 이들을 Mooney 공식과 Eiler 공식으로 분석하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 재료

Table 1. List of coating pigments

Trace name	Supplier	Particle size % finer than 2 m	Remark
Alphagloss	ECC	95	Clay
Delaminated Clay	Engelhard	80	Clay
Comaico Clay	Comalco	90-92	Clay
Hydrocarb 90K	Omya Korea	90	75% Slurry, GCC
Brilliant 15	shiraishi	94-95	PCC
Tama Pearl 123	okudama	100	PCC
TiO <sub>2</sub>	Kemira	100	rutile

본 연구에서는 클레이 3종, 경질탄산칼슘 2종, 중질탄산칼슘과 이산화탄탄 각1종 합계 7종의 도공안료를 재료로 사용하였으며, 이들의 특징은 다음 Table 1에 나타내었다.

라텍스 바인더의 종류에 따른 도공액의 패킹 특성을 조사하기 위해서는 Ultragloss 클레이를 분산시키고 여기에 바인더로 음이온성 및 양쪽성 라텍스 10pph를 첨가하여 도공액을 준비하였다.

### 2.2 방법

각 안료는 고성능 분산기와 배플이 장착된 분산용기를 사용하여 30분 이상 분산시켰으며, 도공액의 pH는 2N NaOH 용액과 1N 황산 용액을 사용하여 조절하였다.

고전단 점도는 Hercules 고전단 점도계를 이용하여 측정하였다. 측정 시에는 E-bob을 사용하였고, 최고 속도는 4400rpm이 되도록 하였다. 이와 아울러 Brookfield 점도계를 이용하여 60rpm에서의 이들 시료의 저전단점도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 안료 슬러리의 유변 특성

고전단 점도 측정을 통하여 도공액의 구조화 특성을 구명하기 위해서 먼저 Table 1에 나타낸 각 안료를 충분히 분산시킨 후, pH, 온도 및 고행분을

조절한 다음 Hercules 점도계로 고전단 점도를 측정하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에 나타난 안료의 고형분 비율은 다음 식(1)을 이용하여 계산하였다.

$$\phi = \frac{(W_p/\rho)}{\{1-W_p+(W_p/\rho)\}} \quad (1)$$

여기에서  $W_p$ 는 안료의 무게 비율,  $\rho$ 는 안료의 비중이다.

Table 2와 Figs. 1-2에서 보는 것과 같이 모든 안료의 경우 고형분이 증가함에 따라 4400rpm에서 측정된 고전단 점도가 지수함수적으로 증가하였다. 클레이의 경우에는 Fig. 1에서 보는 것과 같이 입도가 미세할수록 또 aspect ratio가 클수록 동일한 고형분 비율에서의 점도가 높게 나타났다. 클레이 이외 안료의 고전단 점도는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 중질탄산칼슘이 가장 낮았으며, 침상 경질탄산칼슘인 Tama pearl 123의 점도가 가장 높았다.

Fig. 3에는 60rpm에서 측정된 4가지 안료 슬러리의 Brookfield 점도를 고형분에 대하여 도시하

였다. 전반적인 변화 경향은 고전단 점도와 유사하였으나, delaminated clay가 이산화티탄보다도 낮은 저전단 점도를 나타내었다. 이는 저전단 점도가 주로 안료의 표면적에 의해 결정되기 때문이라고 생각된다.

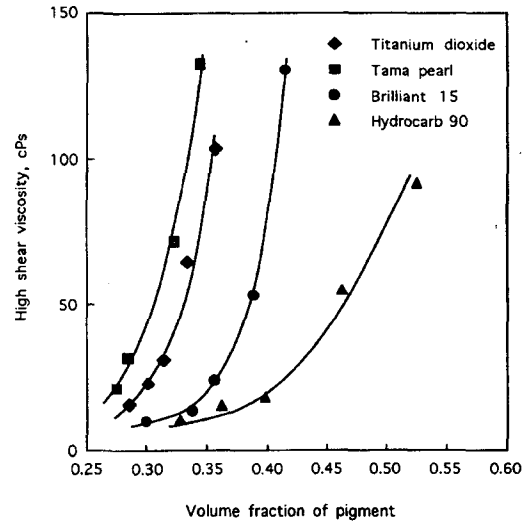


Fig. 2. High shear viscosity of non-clay pigments as a function of solids content

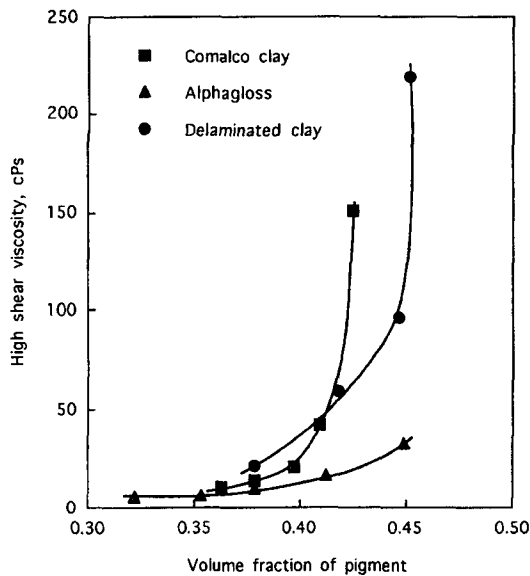


Fig. 1. High shear viscosity of clay pigments as a function of solids content

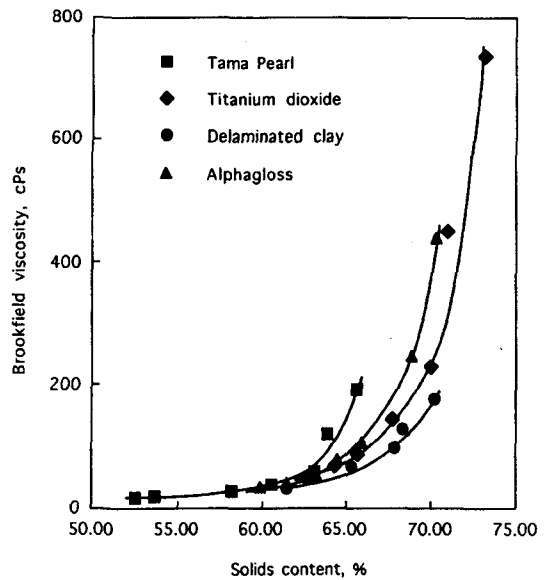


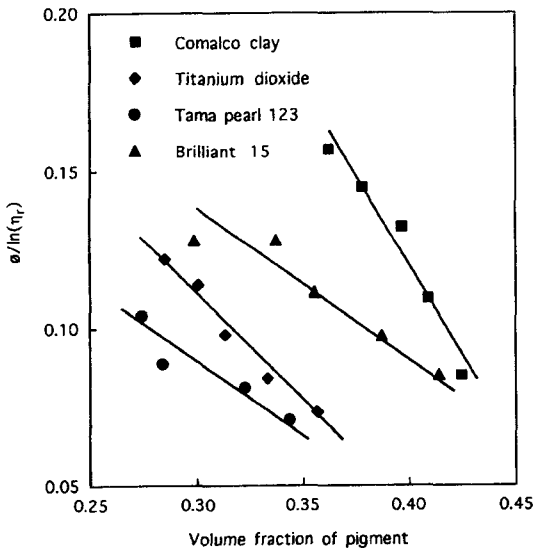
Fig. 3. Low shear viscosity of pigments as a function of solids content

Table 2. Solids contents and high shear viscosity data for pigment slurries

PigmentSolids)	Solids (%)	Volume fraction of the pigment	High shear viscosity(cPs)
Comalco Clay (pH:9.3, Temp.:26℃)	65.92	0.4247	151.06
	64.46	0.4091	42.11
	63.28	0.3968	19.39
	61.46	0.3784	13.63
Alphagloss (pH:9.4, Temp.:27℃)	59.85	0.3626	10.04
	68.09	0.4489	32.82
	64.75	0.4121	16.41
	61.43	0.3781	9.59
Delaminated clay (pH:8.3, Temp.:26.5℃)	58.86	0.3532	5.95
	68.31	0.4514	219.1
	67.87	0.4464	95.98
	65.30	0.4180	59.09
Hydrocarb-90 (pH:9.5 Temp:26℃)	61.46	0.3784	20.68
	75.00	0.5254	92.03
	69.96	0.4622	54.70
	64.12	0.3974	18.23
Brilliant 15 (pH:9.8, Temp.:27℃)	60.52	0.3613	15.63
	65.70	0.4141	130.15
	63.17	0.3876	53.21
	59.95	0.3558	24.50
Tama Pearl 123 (pH:10.3, Temp.:26℃)	57.97	0.3373	13.97
	60.51	0.3434	132.20
	58.21	0.3222	71.95
	53.71	0.2837	31.99
TiO2(rutile) (pH:8.2, Temp.:28℃)	52.51	0.2740	21.70
	69.98	0.3569	103.33
	67.70	0.3329	64.70
	65.69	0.3131	31.27
	64.34	0.3005	23.10
	62.59	0.2849	15.72

Table 3. Intrinsic viscosity and maximum packing fraction calculated by Mooney equation

Pigment	$[\eta]$	$\phi_p$	$r^2$
Comalco Clay	2.283	0.628	0.954
Alphagloss	2.740	0.698	0.951
Delaminated clay	3.240	0.634	0.914
Hydrocarb-90	5.618	1.452	0.738
Brilliant 15	3.939	0.632	0.906
Tama Pearl 123	6.536	0.552	0.886
TiO <sub>2</sub> (rutile)	4.748	0.552	0.953



FFig. 4. Analysis of viscosity data by Mooney equation.

### 3. 2 Mooney 공식에 의한 안료 분산계의 평가

Mooney 공식은 새로이 가해지는 안료만을 분산상이라고 가정하는 분산계 분석법으로 제지도공 분야에서 가장 많이 활용되고 있으며<sup>7,8)</sup> 공식 (2)와 같이 주어진다.

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{[\eta] \phi}{(1 - \phi / \phi_p)} \quad (2)$$

여기에서  $[\eta]$ 는 고유점도,  $\phi_p$ 는 최대 패킹 상태의 고형분 부피 분율,  $\phi$ 는 고형분 부피 분율,  $\eta_0$ 는 분산매의 점도이다. Mooney 공식 (2)에 의하면  $\phi / \ln(\eta / \eta_0)$ 를  $\phi$ 에 대해서 도시하면  $[\eta] = 1 / \text{절편}$ ,  $\phi_p = -\text{절편/기울기}$ 로부터 구할 수 있다.

Fig. 4에는 Mooney 방법을 활용하여 고전단 점도와 안료의 부피 분율 간의 관계를 분석한 예로도 시하였다. 또 Table 3에는 이와 같이 구해진 안료 슬러리의 고유점도  $[\eta]$ 와 최대 패킹 시의 부피 분율  $\phi_p$ 를 나타내었다.

Table 3에서 보는 바와 같이 Mooney 공식을 활용하여 고전단 유변자료를 분석한 경우에는 중질 탄산칼슘의 최대 패킹 분율이 이론적 최대치인 1보다도 크게 나타나는 문제점이 있었으며, Hydrocarb-90과 Tama Pearl 123의 경우  $r^2$ 의 값이 각각 0.733과 0.886으로 상당히 낮게 나타나는 단점이 있었다. 이러한 결과는 Mooney 공식이 도공안료 슬러리의 패킹 특성 분석에 적절하지 못한 일면이 있음을 보여주고 있다. 이는 기본적으로 Mooney 공식은 안료 슬러리의 고형분율을 증가시킬 경우에 추가로 가해지는 안료 입자 이외에 기존에 존재하던 모든 안료를 분산매라고 가정한 때문이라 할 수 있다.

Mooney 공식을 활용할 경우 안료 가운데  $\phi_p$  값이 Comalco 클레이의 경우 0.503으로 일차임계 고형분 측정치인 0.55~0.60에 비해 낮은 수치를 나타내었으나, 그 외의 안료는 모두  $\phi_p$ 의 값이 일차

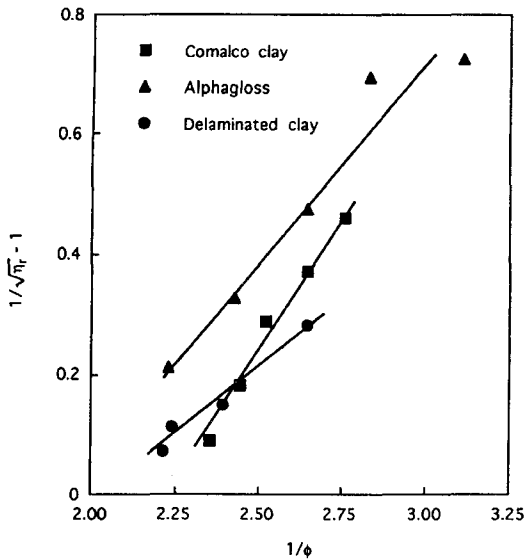


Fig. 5. Analysis of clay viscosity data by Eiler equation

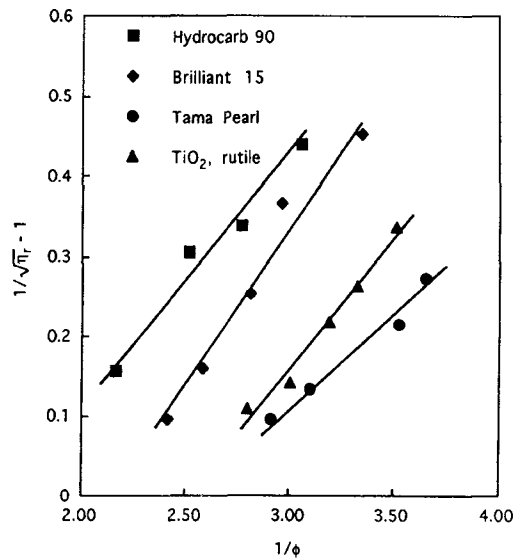


Fig. 6. Analysis of non-clay viscosity data by Eiler equation

임계고형분보다 높게 나타났다. 클레이 가운데 aspect ratio가 가장 큰 delaminated clay의  $[\eta]$  값이 가장 높게 나타난 점은 예상과 일치하였다.

### 3.3 Eiler 공식에 의한 안료 분산계의 평가

Mooney 공식에서는 새로이 가해지는 안료만을 분산상이라고 가정하는데 비해서 Eiler공식은 새로이 가해지는 안료에 의한 crowding 효과를 고려한 분석 방법으로 다음 식 (3)과 같이 주어진다.

$$\eta = \eta_0 \left\{ 1 + \frac{[\eta] \phi / 2}{2(1 - \phi / \phi_p)} \right\}^2 \quad (3)$$

따라서 Eiler 공식에서는  $1/(\sqrt{\eta_r} - 1)$ 을  $1/\phi$ 에 대해서 도시하면  $[\eta] = 2/\text{기울기}$ 로 주어지며, 최대 패킹 상태의 안료 부피 분율  $\phi_p = -\text{기울기}/\text{절편}$ 과 같다.

Figs. 5, 6에 Eiler 공식을 이용하여 각종 안료 슬러리를 분석한 결과를 표시하였으며, 이들 그래프로부터 직선 상관관계식을 구하고 그 Y절편과 기울기로부터  $\phi_p$ 와  $[\eta]$ 를 산출하여 Table 4에 나

타내었다. 여기에서 보는 것과 같이 모든 안료의  $r^2$ 의 값이 0.94 이상으로 나타나 Mooney 공식에 비해 Eiler 공식이 분산계 평가에 더욱 적합하였으며, Eiler 분석 결과는 Mooney 공식과는 달리  $\phi_p$  값이 이론적 최대치인 1.0보다 큰 경우는 나타나지 않았다.

Mooney 공식과 마찬가지로 Eiler 공식으로 분석한 경우에도 클레이 가운데 aspect ratio가 가장 큰 delaminated clay가 가장 높은  $[\eta]$  값을 나타내었으며 Comalco 클레이가 가장 낮은 값을 나타내었다. Mooney 공식에 의한 분석 결과와 마찬가지로 Eiler 공식에 의해 얻어진 Hydrocarb-90의  $[\eta]$  값은 클레이의  $[\eta]$ 보다 더 컸으며, 경질 탄산칼슘 가운데 침상인 Tama Pearl 123은  $[\eta]$  값이 8.772로서 입상의 Brilliant의  $[\eta]$  값 5.038보다 높게 나타나 예상과 일치하였다. 이산화티탄과 Brilliant는 서로 형태적 특성이 비슷하지만 이산화티탄이 더 높은  $[\eta]$  값을 나타내었는데, 이는 이산화티탄이 슬러리 상태에서 더욱 응집된 상태로 존재하는 경향이 강하다는 것을 보여준다.

일반적으로 Eiler 분석 결과 얻어진  $\phi_p$  값은 흡수성 플레이트를 이용하여 측정된 일차임계 고형분

Table 4. Intrinsic viscosity and maximum packing fraction calculated by Eiler equation

Pigment	[ $\eta$ ]	$\phi_p$	$r^2$
Comalco Clay	2.176	0.446	0.983
Alphagloss	3.164	0.532	0.940
Delaminated clay	4.396	0.491	0.972
Hydrocarb-90	6.623	0.625	0.970
Brilliant 15	5.038	0.464	0.969
Tama Pearl	8.772	0.399	0.975
TiO <sub>2</sub> (rutile)	6.061	0.397	0.979

Table 5. High shear viscosity of coating colors containing 10pph of anionic S/B latex as binder

pH	Solids(%)	High shear viscosity(cPs)
6.02	61.87	33.27
	60.22	23.90
	59.31	19.40
	58.67	16.30
	56.88	13.69
7.14	61.92	32.92
	61.07	27.03
	60.26	21.46
	58.99	18.01
	57.87	14.90

Table 6. High shear viscosity of coating colors containing 10pph of amphoteric latex as binder

pH	Solids(%)	High shear viscosity(cPs)
6.01	60.77	55.49
	60.04	43.03
	59.80	31.20
	58.52	24.95
	57.14	21.49
7.02	61.82	39.81
	60.86	29.10
	59.83	19.41
	58.11	17.31
	57.29	13.51

보다 낮게 나타났다.<sup>9)</sup> 이는 FCC 분석의 경우에는 입자가 서로 접촉한 상태에서 행해지지만 유변자료를 이용한 경우에는 입자가 비접촉한 상태의 자료를 이용하여 접촉 상태의 거동을 추론하기 때문에 발생된 차이라고 생각된다.

### 3.4 바인더 첨가의 영향

S/B 라텍스의 종류와 pH에 따른 도공액의 패킹 현상을 조사하기 위해 Ultragloss 클레이 슬러리에 음이온성 및 양쪽성 라텍스를 10pph 첨가하고

pH를 조절한 다음 도공액의 고전단 점도를 Hercules 점도계로 측정하고 그 결과를 Table 5와 6에 나타내었다.

양쪽성 라텍스를 함유한 도공액은 산성 원지 상에 도피되어 pH가 산성으로 변화되면 라텍스의 표면전하가 양전하로 변화되어 클레이 표면에 정전기적으로 결합함으로써 바인더 마이그레이션을 감소시키고, 벌키한 도공층을 형성시키는 가능성이 있는 것으로 인식되고 있으며, 이러한 양쪽성 라텍스와 클레이 간의 pH 변화에 따른 상호작용은 pH가 다른 도공액에 함유된 라텍스와 클레이 안료의 결

합 상태를 전자현미경을 통하여 비교한 연구 결과가 보고된 바도 있다.<sup>10)</sup> 하지만 과연 이러한 상호작용이 고속으로 행해지는 실제 도공공정 상에서도 발생할 수 있는 것인지에 대해서는 이론의 여지가 있기 때문에 전자현미경을 통한 이러한 연구결과가 실제 고농도 도공액이 동적인 상태에서 나타내는 상태를 대변하는 것으로 보기는 어렵다. 이밖에도 클레이와 라텍스의 상호작용 결과를 평가하기 위해 도공층의 두께나 도공지의 광학적 성질을 비교검토하는 방법 역시 국부적인 부위에 대한 평가일 뿐이라는 문제점을 가지고 있다.

이러한 문제점을 극복하기 위한 방안으로서 본 연구에서는 음이온성 및 양쪽성 라텍스를 함유한 도공액의 pH 변화에 따른 고전단 점도를 측정하고 이를 Mooney 공식과 Eiler 공식으로 분석하였으며, 이를 통하여 얻어진  $[\eta]$ 와  $\phi_p$ 를 Table 7, 8에 나타내었다.

위의 Table 7, 8에서 보는 것과 같이  $[\eta]$ 는 라텍스의 종류에 관계없이 pH가 낮아짐에 따라서 증가

하는 경향을 나타내었다. 이는 부분적으로 산성 영역에서 클레이 입자가 카드 하우스 구조를 형성하여 응집하는 경향이 있기 때문으로 생각된다. 음이온성 라텍스보다는 양쪽성 라텍스가 pH 저하에 따른  $[\eta]$ 의 변화가 크게 나타났으며, 이러한 경향은 Eiler 공식을 이용하여 평가한 경우가 Mooney 공식을 이용한 경우보다 더욱 현저하였다.

최대 패킹 시 도공액 고형분의 부피 분율  $\phi_p$ 는 안료만으로 분석한 경우와 마찬가지로 Eiler 공식을 적용한 경우보다 Mooney 공식을 적용한 경우가 더욱 큰 값을 보였다. 음이온성 라텍스를 바인더로 사용한 경우에는 pH에 따른  $\phi_p$ 의 변화는 유의성이 인정되지는 않았다. 이는 음이온성 라텍스의 경우 pH 저하에 의해 형성된 슬러리 내에 존재하는 클레이 입자의 구조화 정도는 고전단 상태에서도 그 형태를 유지할 정도로 강인성이 없기 때문이거나 바인더가 존재할 경우에는 pH 저하에 따른 클레이 입자간의 응집이 적게 발생하기 때문이라 해석할 수 있다.

Table 7. Intrinsic viscosity and maximum packing fraction of coating color containing 10pph of latex as binder obtained by applying Mooney equation

Latex type	pH	$[\eta]$	$\phi_p$
Anionic	6.02	3.403	0.659
	7.14	3.286	0.648
Amphotheric	6.01	3.137	0.563
	7.02	2.925	0.588

Table 8. Intrinsic viscosity and maximum packing fraction of coating color containing 10pph of latex as binder obtained by applying Eilerequation

Latex type	pH	$[\eta]$	$\phi_p$
Anionic	6.02	4.131	0.486
	7.14	3.992	0.484
Amphotheric	6.01	4.060	0.446
	7.02	3.613	0.467



이와는 달리 양쪽성 라텍스의 경우에는 pH 저하에 따른  $\phi_p$ 의 감소가 4.4%~4.7% 정도로 비교적 크게 나타났다. 이러한 결과는 양쪽성 라텍스를 바인더로 사용할 경우 pH 감소에 따른 도공 원료 간의 응집이 더욱 크게 발생할 수 있음을 의미한다. 이는 별키한 도공층의 형성에는 유리할 수 있지만 레벨링 특성이 불량하여 완벽한 레벨 코팅이 되지 못한 경우 불량한 도공면을 나타낼 가능성이 높다는 것을 뜻한다.

#### 4. 결론

클레이 3종, 경질탄산칼슘 2종, 중질탄산칼슘과 이산화티탄 각 1종 합계 7가지의 안료와 음이온성 및 양쪽성 라텍스를 바인더로 사용한 도공액의 패킹 특성을 검토하기 위해서 본 연구에서는 도공안료 슬러리 또는 도공액을 조제한 후 고전단점도를 측정하고 그 결과를 Mooney 공식과 Eiler 공식에 적용하여 최대 패킹 분율과 고유점도를 평가하였다.

Mooney 공식에 의한 분석결과 중질탄산칼슘의 경우 최대 패킹분율의 값이 이론적 최대치인 1보다도 크게 나타났으며, 수종의 안료에 있어서  $r^2$ 의 값이 낮게 나타나는 단점이 있었다. 일반적으로 Eiler 분석 결과 얻어진  $\phi_p$ 값은 Mooney 공식에 의해 얻어진 결과와 비교할 때 직접 일차임계 고품분 측정을 통하여 얻어진 값과 가까웠으며, 특히  $\phi_p$  값이 이론적 최대값인 1.0보다 높은 값을 나타내는 경우는 없어 Eiler 공식이 도공액의 분석에 더욱 적합하다고 판단되었다. Mooney 공식과 Eiler 공식 모두 클레이 가운데 aspect ratio가 가장 큰 delaminated clay가 가장 높은  $[\eta]$  값을 나타내었으며 그 순서도 동일하였다.

Eiler 공식에 의해 얻어진  $\phi_p$ 는 흡수성 플레이트를 이용하여 얻어진 FCC 값보다도 약간씩 낮게 나오는 경향이 있었으며, 이는 FCC 분석의 경우에는 입자가 서로 접촉한 상태에서 행해지지만 유변자료를 이용한 경우에는 입자가 비접촉한 상태의 자료를 이용하여 접촉 상태의 거동을 추론하기 때문에

발생된 차이라고 생각되었다.

라텍스 10pph 함유한 도공액의  $[\eta]$  값은 라텍스의 종류에 관계없이 pH가 낮아짐에 따라서 증가하는 경향을 나타내었으며, 그 변화는 음이온성 라텍스보다는 양쪽성 라텍스를 바인더로 사용한 경우 더 크게 나타났다. pH가 낮아질 경우 양쪽성 라텍스 바인더를 함유한 도공액의  $\phi_p$ 값은 4-5% 증가하였지만 음이온성 라텍스를 사용한 경우에는 그 변화정도에 있어서 유의성이 인정되지는 않았다.

#### 인용문헌

1. 이학래, 펄프종이기술 24(1):5(1992).
2. 이학래, 펄프종이기술 26(1):18(1994).
3. 이학래, 펄프종이기술 25(4):73(1993).
4. Alince, B., and Lepoutre, P., J. Applied Polym. Sci., 26, 799(1981).
5. Alince, B., and Lepoutre, P., J. Colloid Interface Sci., 76(2):439(1980).
6. Alince, B., and Lepoutre, P., J. Colloid Interface Sci., 76(1):182(1980).
7. Tadros, T. F., 1991 Symposium on Papercoating Fundamentals, TAPPI and CPPA, Montreal, Quebec, p. 1.
8. Lindhjem, C. E., TAPPI 1991 Coating Conf. Proc., p. 131, TAPPI Press, Atlanta, GA(1991).
9. 이학래:펄프종이기술, 26(4):25(1994)
10. 이용규:제19회 펄프종이기술국제세미나, p. 27, 한국펄프종이공학회(1993).